

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001259

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: IT  
Number: MI2004A000554  
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 June 2005 (09.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# *Ministero delle Attività Produttive*

*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*

*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*

*Ufficio G2*

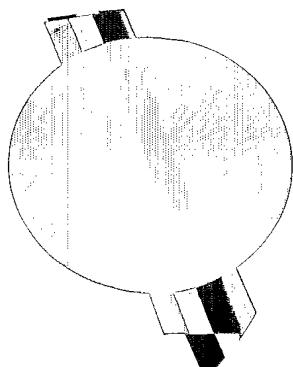


**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2004 A 000554**

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

26 MAG. 2005

Roma, li.....



IL FUNZIONARIO

*Paola Giuliano*

*Dr.ssa Paola Giuliano*

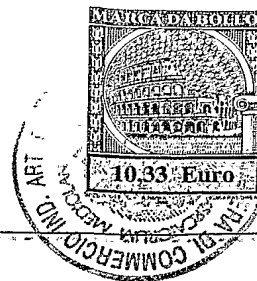
# MODULO A (1/2)

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N°

MI 2004 A 0 0 0 5 5 4



## A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	POLIMERI EUROPA S.p.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD.FISCALE PARTITA IVA	A3 01768800748
INDIRIZZO COMPLETO	A4	BRINDISI - Via E. Fermi, 4		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
<b>B. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO</b>	B0	(D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE )		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	B1			
INDIRIZZO	B2			
CAP/ LOCALITA'/PROVINCIA	B3			
<b>C. TITOLO</b>	C1	PROCEDIMENTO PER LA IDRODEALCHILAZIONE CATALITICA SELETTIVA DI IDROCARBURI ALCHILAROMATICI		



## D. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)

COGNOME E NOME	D1	ARCA Vittorio
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	BOSCOLO BOSCOLETTO Angelo
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITA'	D2	

## E. CLASSE PROPOSTA

SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
E1 C	E2 07	E3 C	E4	E5

## F. PRIORITA'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		Tipo	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		Tipo	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
<b>G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI</b>	G1				
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I	Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE				

*Giambattista Cavaliere*

# MODULO A (2/2)

## I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI, CONSAPEVOLE/I DELLE SANZIONI PREVISTE DALL'ART.76 DEL D.P.R. 28/12/2000 N.455.

NUMERO ISCRIZIONE ALBO E COGNOME E NOME:	I1	445 BM BORDONARO Salvatore; 495 BM CAVALIERE Giambattista; 566 BM CIONI Paolo;
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	ENITECNOLOGIE SpA
INDIRIZZO	I3	Via F. Maritano, 26
CAP/ LOCALITÀ/PROVINCIA	I4	20097 - SAN DONATO MILANESE (MI)
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	SI PREGA DI ACCETTARE LE DICITURE POSTE SUI DISEGNI UTILI ALLA COMPrensIONE DEGLI STESSI

## M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

TIPO DOCUMENTO	N. Es. ALL.	N. Es. RIS.	N. PAG. PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ.	1		23
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE)	1		01
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	1		
DOCUMENTI DI PRIORITÀ CON TRADUZIONE IN ITALIANO	0		
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE	0		

(SI/NO)

LETTERA D'INCARICO

PROCURA GENERALE

RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE

LETTERA D'INCARICO	
PROCURA GENERALE	
RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE	SI

IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE

ATTESTATI DI VERSAMENTO

FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI) DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)  
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO? (SI/NO)

Euro	
A	
SI	
NO	

DUECENTONOVANTUNO/80.-

D	F
---	---

DATA DI COMPILAZIONE

19/03/2004

FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I

IL MANDATARIO Ing. Giambattista CAVALIERE

## VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	MI 2004 A 0 0 0 5 5 4		
C.C.I.A.A. DI	MILANO		COD. 15
IN DATA	23 MAR. 2004	IL/ I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME SOTTOSCRITTO	
LA PRESENTE DOMANDA, CORREDATA DI N. 00		FOGLI AGGIUNTIVI, PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRA RIPOSTATO.	
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE			
IL DEPOSITANTE	L'UFFICIALE ROGANTE		
<i>D. Medici</i>	<i>MORTONESI MAURIZIO</i>		



# PROSPETTO MODULO A

## DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA:

MI 2004 A 0 0 0 5 5 4

DATA DI DEPOSITO:

23 MAR. 2004

A. RICHIEDENTE/I COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO ;  
POLIMERI EUROPA S.p.A. - BRINDISI Via E. Fermi, 4

### C. TITOLO

PROCEDIMENTO PER LA IDRODEALCHILAZIONE CATALITICA SELETTIVA DI IDROCARBURI ALCHILAROMATICI

SEZIONE

CLASSE

SOTTOCLASSE

GRUPPO

SOTTOGRUPPO

### E. CLASSE PROPOSTA

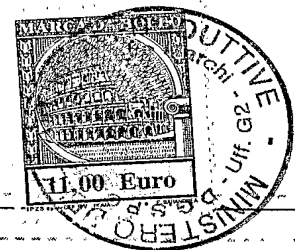
C

07

C

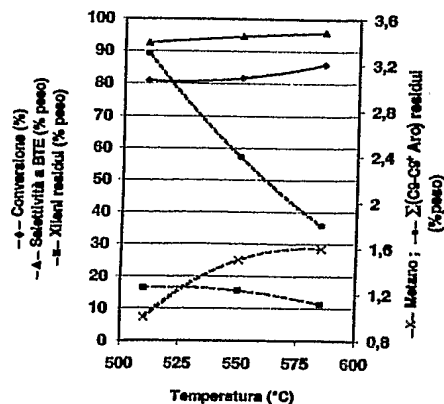
### O. RIASSUNTO

Procedimento per la sola idrodealchilazione catalitica di composizioni idrocarburiche comprendenti composti alchilaromatici C8-C13, eventualmente in miscela con prodotti alifatici e cicloalifatici C4-C9, che prevede il trattare in continuo in presenza di acqua dette composizioni idrocarburiche con un catalizzatore costituito da una zeolite ZSM-5, tal quale o in forma legata, dove il rapporto molare Si/Al nella ZSM-5 è compreso fra 5 e 35, modificata con almeno un metallo scelto fra quelli appartenenti ai gruppi IIB, VIB e VIII, a temperatura compresa fra 400 e 700°C, pressione compresa fra 2 e 4 Mpa, rapporto molare tra acqua e carica in alimentazione al reattore compreso fra 0,0006 e 0,16 (ovvero fra 0,01 e 2,5 % peso/peso) e rapporto molare H2/carica compreso fra 3 e 6.



### P. DISEGNO PRINCIPALE

Figura 1

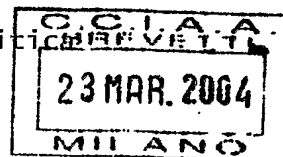


FIRMA DEL / DEI  
RICHIEDENTE / I

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

*Giambattista Cavaliere*

Titolo: Procedimento per la idrodealchilazione catalitica  
selettiva di idrocarburi alchilaromatici



A nome: Polimeri Europa S.p.A. con sede in Brindisi, via Enrico

Fermi 4

\*\*\*\*\*

MI 2004 A 0 0 0 5 5 4

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la idrodealchilazione catalitica di idrocarburi alchilaromatici.

Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la idrodealchilazione catalitica di composizioni idrocarburiche comprendenti composti alchilaromatici C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> eventualmente in miscela con prodotti alifatici e cicloalifatici C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>.

*gbl*

Più in particolare ancora, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la idrodealchilazione catalitica di idrocarburi alchilaromatici, in miscela con prodotti alifatici, nel quale la reazione avviene in presenza di acqua. La presenza di acqua unitamente alla selezione di opportune condizioni operative e di formulazione del catalizzatore rendono la reazione, oggetto dell'invenzione, sorprendentemente selettiva verso la idrodealchilazione degli alchilaromatici ed efficace nel sopprimere in maniera quantitativa reazioni concomitanti di transalchilazione, isomerizzazione, disproporzionamento e condensazione.

Ciò si traduce in una elevata resa a benzene, toluene ed

etano (BTE), e ridotta o nulla formazione sia di metano che di prodotti condensati, essenzialmente prodotti naftalenici e bifenilici.


Sono noti in letteratura procedimenti per la conversione catalitica di idrocarburi alchilaromatici nei quali l'addizione di acqua alle condizioni di processo promuove specificamente reazioni di isomerizzazione, disproporzionamento e transalchilazione, sfavorendo nettamente quella di idrodealchilazione, ottenendo risultati del tutto opposti a quelli oggetto della presente invenzione.

Ad esempio, nel brevetto americano 4.431.857 si descrive un processo catalitico, condotto in presenza di un catalizzatore boro-silicato cristallino (AMS-1B) impregnato con molibdeno, nel quale l'addizione di acqua, da 50 a 2000 ppm, alla miscela di alimentazione costituita da xileni (orto-, meta- e para-) ed etilbenzene determina la loro isomerizzazione a para-xilene inibendone la dealchilazione diretta.

Nel brevetto americano 5.773.679 si descrive un processo per la conversione catalitica selettivamente indirizzata alla reazione di disproporzionamento del toluene a para-xilene per mezzo dell'addizione di acqua, in continuo o ad intermittenza (da 0,01 a 10 ml\*g/min) alla miscela in alimentazione, utilizzando una zeolite ZSM-5 trattata con un agente silanizzante. L'etilbenzene, inizialmente presente, e gli alchilaromatici più pesanti prodotti non vengono però

dealchilati alle condizioni della reazione.

Nel brevetto americano 6.512.155 viene descritto un processo di sola isomerizzazione condotta in presenza di acqua (da 75 a 750 ppm) per portare miscele di xileni, non all'equilibrio, assieme ad etilbenzene verso la produzione selettiva di p-xilene per avere una composizione finale di equilibrio degli xileni. La reazione procede in presenza di un catalizzatore zeolitico o non zeolitico impregnato con Pt, e l'acqua è aggiunta in continuo o ad intermittenza come tale o mediante un precursore organico (alcool, estere, etere) capace di fornirla alle condizioni di reazione.



Nel brevetto americano 6.500.997 viene descritto un processo per la conversione di alchilaromatici (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>) via disproporzione/transalchilazione per ottenere prevelentemente xileni alla composizione di equilibrio, condotto su un catalizzatore a base di mordenite o zeolite-β impregnato con bismuto. In questo caso, la presenza di acqua nella reazione è indesiderata, ma il sistema catalitico garantisce, secondo il trovato, il mantenimento di elevate stabilità e attività anche quando questa sia presente fino a 500 ppm.

Per quanto riguarda le condizioni operative e la scelta del catalizzatore, nel brevetto europeo 138.617 si descrive un processo per convertire idrocarburi alchilaromatici mediante idrodealchilazione che comprende il trattare una corrente idrocarburica, costituita essenzialmente da etilbenzene e



xileni, nelle condizioni convenzionali di reazione con un catalizzatore zeolitico modificato con molibdeno. Nel processo descritto le condizioni generali di reazione tuttavia non consentono una reazione di idrodealchilazione senza avere contemporaneamente reazioni di isomerizzazione, transalchilazione, disproporzionamento e condensazione. Le limitazioni verso una idrodealchilazione catalitica selettiva emergono anche dai vari altri processi descritti nell'arte nota. In alcuni di essi tale reazione costituisce addirittura una reazione secondaria rispetto a quelle di isomerizzazione, transalchilazione, disproporzionamento e condensazione.



*g/m*

La Richiedente ha ora inaspettatamente trovato che in presenza di acqua è possibile realizzare la sola reazione di idrodealchilazione catalitica di idrocarburi alchilaromatici C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> a benzene, toluene ed etano (BTE) senza le reazioni concomitanti di transalchilazione, disproporzionamento, isomerizzazione e condensazione, selezionando opportune condizioni operative e formulazione del catalizzatore.

In particolare, la presenza di acqua e la composizione del catalizzatore, entrambi oggetto della presente invenzione, hanno sorprendentemente consentito di selezionare condizioni operative tali da favorire la sola idrodealchilazione degli alchilaromatici. Secondo il processo, oggetto dell'invenzione, la reazione di idrodealchilazione non solo è quantitativamente selettiva verso la formazione di benzene, toluene ed etano, con

ridotta o nulla formazione di metano e di prodotti condensati (naftalenici e bifenilici), ma il rapporto benzene/toluene è sempre nettamente favorevole al benzene. L'economicità del processo è dunque riferibile al valore intrinseco di entrambi gli streams di reazione: la fase liquida per il valore remunerativo di benzene e toluene, con particolare riguardo al benzene sempre prodotto in quantità superiori al toluene; quella gassosa per la possibilità di riciclare l'etano prodotto in un qualunque processo pirolitico, per esempio per riciclo ai forni, con il notevole recupero energetico che un tale riciclo garantisce.

*g/m*

Costituisce, pertanto oggetto della presente invenzione un procedimento per la sola idrodealchilazione catalitica di composizioni idrocarburiche comprendenti composti alchilaromatici C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>, eventualmente in miscela con prodotti alifatici e cicloalifatici C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>, che comprende il trattare in continuo in presenza di acqua dette composizioni idrocarburiche con un catalizzatore costituito da un supporto zeolitico ZSM-5, avente rapporto molare Si/Al compreso fra 5 e 35, modificata con almeno un metallo scelto fra quelli appartenenti ai gruppi IIB, VIB e VIII, a temperatura compresa fra 400 e 700°C, preferibilmente fra 450 e 600°C, pressione compresa fra 2 e 4 MPa, preferibilmente fra 2,8 e 3,6 MPa, rapporto molare tra acqua e carica idrocarburica compreso fra 0,0006 e 0,16 (ovvero fra 0,01 e 2,5% peso/peso), più preferibilmente fra 0,003 e


0,032 (ovvero fra 0,05 e 0,5% peso/peso), rapporto molare  $H_2$ /carica compreso fra 3 e 6, preferibilmente fra 3,8 e 5,2.

Secondo la presente invenzione, la carica idrocarburica sottoposta a idrodealchilazione comprende composti alchil aromatici  $C_8-C_{13}$ , come etilbenzene, xileni, dietilbenzeni, etilxileni, trimetilbenzeni, tetrametilbenzeni, propilbenzeni, etiltolueni, propiltolueni, ecc. Tale carica può provenire, ad esempio, da effluenti di unità di reforming o da unità che realizzano processi pirolitici, come lo steam-cracking, e contenere eventualmente in miscela prodotti alifatici e cicloalifatici  $C_4-C_9$ , e composti organici contenenti eteroatomi, quale ad esempio lo zolfo, nelle quantità tipiche generalmente presenti nelle cariche provenienti da unità di reforming o da processi pirolitici.

La carica idrocarburica utilizzata nel presente procedimento può, inoltre, essere sottoposta a trattamenti di separazione, ad esempio distillazione o estrazione, per concentrare i prodotti da sottoporre a successiva idrodealchilazione, oppure può essere trattata con processi di aromatizzazione per incrementare la concentrazione di alchilaromatici e diminuire la concentrazione di paraffine. Inoltre, può rendersi necessaria anche una preventiva idrogenazione della carica per eliminare le insaturazioni presenti nei composti alifatici e sugli stessi sostituenti alchilici degli anelli aromatici. La stessa idrogenazione può

rimuovere lo zolfo, l'azoto o l'ossigeno dalle sostanze tipicamente presenti nella carica da trattare, anche se quest'ultimo aspetto non è di peculiare importanza poiché nelle condizioni catalitiche di idrodealchilazione, secondo la presente invenzione, tali eteroatomi vengono quantitativamente rimossi (ad esempio, lo zolfo come  $H_2S$ ).

Il catalizzatore di idrodealchilazione, secondo la presente invenzione, è costituito da una zeolite ZSM-5 modificata con almeno un metallo scelto fra quelli dei gruppi IIB, VIB e VIII. Tra i metalli oggetto dell'invenzione, presi sia singolarmente che a coppie, il molibdeno è il metallo preferito. La composizione del supporto zeolitico è particolarmente importante per la realizzazione della presente invenzione che prevede la idrodealchilazione di composti alchilaromatici in sostanziale assenza di reazioni secondarie di isomerizzazione, transalchilazione, disproporzionamento e condensazione. Si è infatti verificato che l'utilizzo di una zeolite ZSM-5 ricca in alluminio, in particolare con rapporti molari Si/Al compresi fra 5 e 35, preferibilmente fra 15 e 30, ha contribuito all'ottenimento del risultato ricercato.



La zeolite ZSM-5 è disponibile in commercio o può essere preparata secondo i metodi descritti nei brevetti USA 3.702.886 e 4.139.600. La struttura della zeolite ZSM-5 è descritta da Kokotailo et al. (Nature, Vol. 272, pag. 437, 1978) e da Koningsveld et al. (Acta Cryst. Vol. B43, pag. 127, 1987;

Zeolites, Vol. 10, pag. 235, 1990).

Nel procedimento oggetto della presente invenzione, si preferisce utilizzare il catalizzatore zeolitico in forma legata, utilizzando una sostanza legante che ne conferisca formatura e consistenza, ad esempio resistenza meccanica, cosicché il catalizzatore zeolite/legante sia atto a poter essere utilizzato convenientemente in un reattore industriale. Esempi di legante includono le allumine, fra cui pseudo-bohemite e  $\gamma$ -allumina; le argille, fra cui caolinite, vermiculite, attapulgite, smectiti, montmorilloniti; silice; alluminosilicati; ossidi di titanio e di zirconio; combinazioni di due o più di essi, utilizzati in quantità tali da dare rapporti in peso zeolite/legante compresi fra 100/1 a 1/10.

La dispersione dei metalli nel catalizzatore zeolite o zeolite/legante può essere condotta secondo tecniche convenzionali, come impregnazione, scambio ionico, "vapor deposition" oppure adsorbimento superficiale. Preferibilmente, si utilizza la tecnica di impregnazione incipiente con una soluzione acquosa o acquoso-organica (col solvente organico preferibilmente scelto fra alcoli, chetoni e nitrili o loro miscele), contenente almeno un composto idro- e/o organo-solubile del metallo, con un contenuto totale finale del metallo nel catalizzatore compreso tra 0,5 e 10% in peso.

La zeolite, con o senza legante, viene sottoposta ad impregnazione con un metallo dei gruppi IIB, VIB e VIII, in



*gpa*

particolare molibdeno.

Il catalizzatore legato o no, può essere trattato secondo metodi che comprendono:

- preparare una o più soluzioni dei composti dei metalli da supportare;
- impregnare con le suddette soluzioni la zeolite;
- essiccare la zeolite così impregnata;
- calcinare la zeolite, impregnata ed essiccata, a temperature comprese fra 400 e 650°C;

eventualmente ripetere gli stadi precedenti una o più volte secondo le necessità.

Esempi di composti dei metalli utilizzati sono: acetato di molibdeno(II), molibdato di ammonio(VI), dimolibdato di di-ammonio(III), eptamolibdato di ammonio(VI), fosfomolibdato di ammonio(VI), e gli analoghi sali di sodio e potassio, bromuro di molibdeno(III), cloruro di molibdeno(III)-(V), fluoruro di molibdeno(VI), ossicloruro di molibdeno(VI), solfuro di molibdeno(IV)-(VI), acido molibdico e i corrispondenti sali acidi di ammonio, sodio e potassio, e ossidi di molibdeno (II-VI).

Al termine dell'impregnazione, il contenuto totale di metallo, singolo o in coppia, nel catalizzatore è compreso fra 0,1 e 10% in peso, preferibilmente fra 0,5 e 8% in peso.

Terminata la preparazione del catalizzatore, questo viene caricato in un reattore a letto fisso alimentato in continuo con la carica idrocarburica, l'idrogeno e l'acqua. L'acqua

viene alimentata, secondo convenienza, o già vaporizzata, per essere così direttamente miscelata alla carica idrocarburica preventivamente portata in fase gas, o mediante l'aggiunta di un composto veicolante, miscibile alla carica liquida, capace di liberarla alle condizioni di reazione.

Fra i composti miscibili con la carica idrocarburica liquida possono essere utilizzati alcoli, eteri ed esteri. Gli alcoli sono preferiti e tra questi l'etanolo o il fenetil alcol. Ad esempio alle condizioni di reazione l'alcol etilico libera l'acqua desiderata ed etilene. Questo viene immediatamente idrogenato ad etano aggiungendosi a quello presente nella fase gas prodotto selettivamente dalla reazione di idrodealchilazione.

Tra i paramemtri sperimentali fondamentali, anche la scelta della portata dei reagenti è di assoluta importanza al fine di ottenere una selettiva idrodealchilazione degli idrocarburi aromatici C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>, eventualmente in miscela con idrocarburi alifatici e cicloalifatici C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>. Così, le portate in alimentazione di miscela idrocarburica, idrogeno e acqua, o del composto che la veicola, devono essere tali da garantire una LHSV (Liquid Hourly Space velocity), calcolata sulla corrente idrocarburica, compresa fra 3 e 5 h<sup>-1</sup> e, più preferibilmente, fra 3,5 e 4,5 h<sup>-1</sup>.

A tal fine, il rapporto molare tra l'idrogeno e la carica alimentati al reattore deve restare entro l'intervallo compreso fra 3 e 6 mol/mol, più preferibilmente fra 3,8 e 5,2 mol/mol. In

particolare, il rapporto molare tra acqua e carica idrocarburica, in alimentazione al reattore, è compreso fra 0,0006 e 0,16 (ovvero fra 0,01 e 2,5% peso/peso), più preferibilmente fra 0,003 e 0,032 (ovvero fra 0,05 e 0,5% peso/peso).

L'apparato sperimentale per la reazione comprende un reattore a letto fisso in acciaio inox con diametro interno di 20 mm ed altezza totale di 84,5 cm, un dispositivo di riscaldamento elettrico che circonda il reattore, un dispositivo di raffreddamento, un separatore gas-liquido ed una pompa da liquido ad alta pressione.

La sezione isoterma del reattore, mantenuta a temperatura costante mediante controllo automatico, viene caricata con il catalizzatore. Il rimanente volume di reattore viene riempito con un solido inerte in granuli, ad esempio corindone, per garantire una distribuzione e miscelazione ottimali del flusso gassoso dei reagenti prima del letto catalitico e del calore fornito alla reazione.

Al contatto ottimale dei reagenti in fase gassosa (miscela idrocarburica, acqua e idrogeno) col catalizzatore contribuisce un preriscaldatore posto prima del reattore che lavora ad una temperatura compresa fra 200 e 400°C, più preferibilmente tra 250 e 320°C. Tale sistema favorisce l'instaurarsi in tempi molto rapidi di condizioni isoterme non limitate al solo letto fisso, ma che si instaurano lungo tutto



il reattore consentendo un più agevole e preciso controllo della temperatura di lavoro del catalizzatore. Gli effluenti liquido e gassoso prodotti dalla reazione vengono separati e analizzati per via gas cromatografia ad intervalli.

Gli esempi che seguono servono ad illustrare ulteriormente il procedimento secondo la presente invenzione e non devono essere intesi come limitazioni della portata della stessa quale è indicata nelle rivendicazioni allegate.

#### ESEMPIO DI RIFERIMENTO ALLA PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI

##### Catalizzatore A (di confronto)

Si prepara un Catalizzatore A ottenuto miscelando una zeolite ZSM-5 e una allumina come legante, le due fasi essendo in rapporto ponderale 60/40, ed estrudendo la miscela.

L'estruso viene calcinato in aria a 550°C per 5 ore e la sua area superficiale BET è di 290 m<sup>2</sup>/g.

Questo, una volta a temperatura ambiente, viene frantumato e setacciato per produrre una polvere avente dimensione compresa tra 20 e 40 mesh (tra 0,84 mm e 0,42 mm), tale che 12,4 g di polvere di catalizzatore occupano un volume equivalente di 20 ml.

##### Catalizzatore B

Il Catalizzatore B viene ottenuto impregnando il Catalizzatore A (50 g) con una soluzione acquosa (60 ml) contenente 1,88 g di molibdato di ammonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>•4H<sub>2</sub>O] a circa 25° C per 16 ore e, successivamente, posto sotto flusso



*g/h*

di azoto per 12 ore, essiccato in stufa a 120° C per 4 ore sotto vuoto e calcinato in aria a 550°C per 5 ore. Il contenuto di molibdeno nel catalizzatore da calcolo è 2,0% peso, rispetto al valore di 2,1% peso determinato mediante l'analisi ICP-MS.

#### ESEMPI 1-9

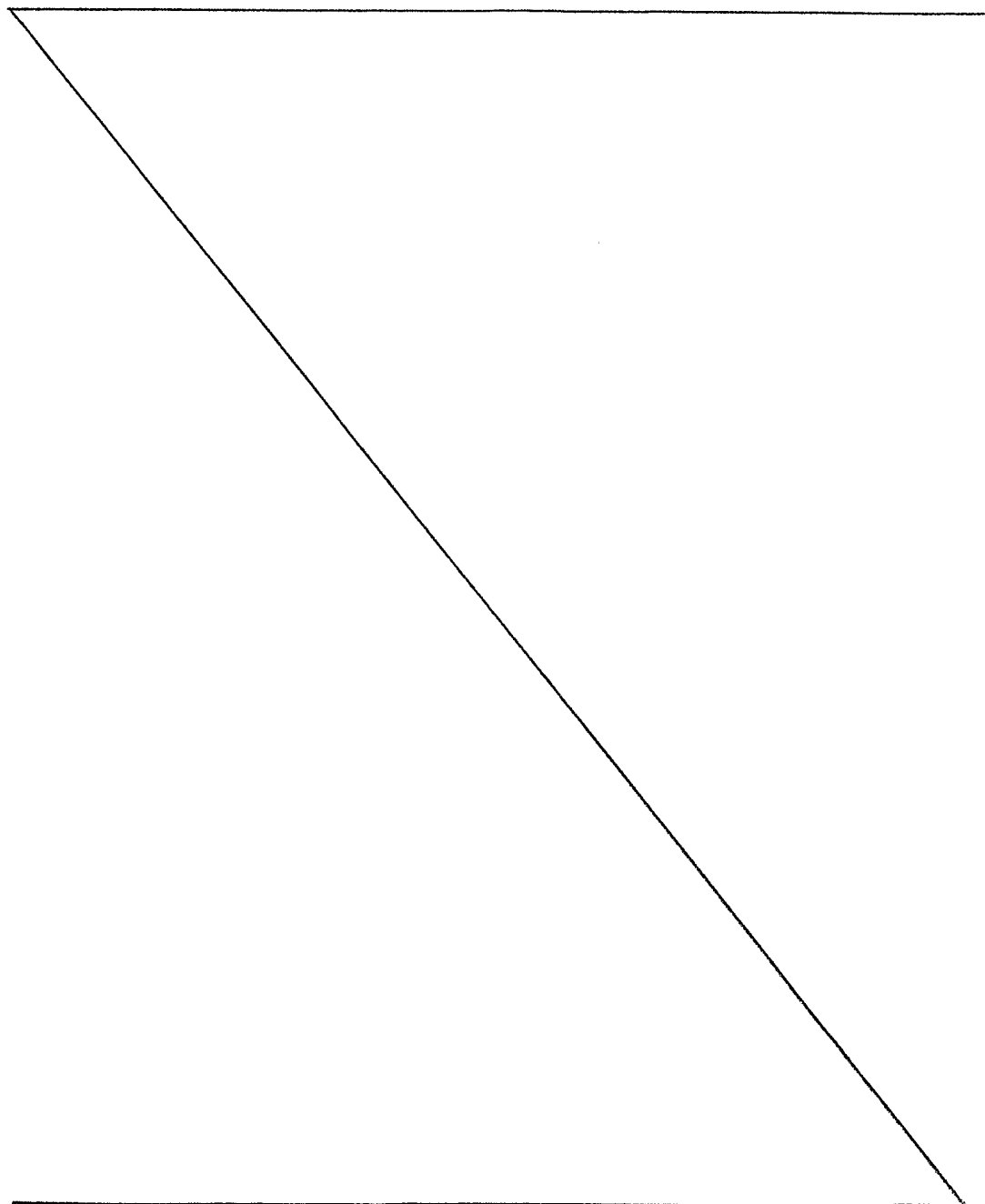
Il reattore viene caricato con 20 cm<sup>3</sup> (12,4 g) di catalizzatore A, mentre il resto del volume è riempito con corindone in granuli per garantire distribuzione e miscelazione ottimali del flusso gassoso dei reagenti e del calore fornito alla reazione.

Le cariche idrocarburiche, le cui composizioni sono riportate in tabella 1, vengono alimentate al reattore opportunamente miscelate con idrogeno. La frazione alifatica nella carica è portata dai C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> e dall'anello C<sub>5</sub> saturo dell'indano. L'etanolo presente nella Carica 2 in ragione del 5% peso/peso fornisce una quantità di acqua equivalente del 1,95% peso/peso.

Tabella 1 - Composizione Carica in alimentazione

<i>Tipo di Carica</i>	<i>Carica 1</i>	<i>Carica 2</i>
<i>Concentrazione</i>	<i>% peso</i>	<i>% peso</i>
Etanolo (veicolante H <sub>2</sub> O)	-	5
Etilbenzene	34	32,3
<i>o,m,p</i> -xilene	32	30,4
indano	9	8,6
Cumene	1	0,9
n-propilbenzene	3	2,9
2-,3-,4-etiltoluene	16	15,2
Σ (C <sub>4</sub> -C <sub>9</sub> Ali + C <sub>9</sub> <sup>+</sup> Ar)	5	4,7
Totale	100	<del>100</del>

La reazione è condotta a pressione di 3 MPa, con una portata di carica reagente tale da avere una LHSV di 3,9-4,1 h<sup>-1</sup>, ed un rapporto molare H<sub>2</sub>/carica di 4,2-4,4. I risultati sono riportati nella seguente tabella 2.



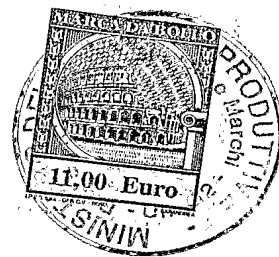
g/h

Tabella 2

Esempio	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura di reazione	510 °C	510 °C	510 °C	510 °C	550 °C	550 °C	550 °C	550 °C
Catalizzatore	A	A	B	B	A	A	B	B
Carica	1	2	1	2	1	2	1	2
Conversione Carica (%)	78,6	76,4	84,5	80,9	81,3	76,1	88,7	81,8
Composizione effluente liquido	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso
Metano	10,3	2,6	3,2	1,0	13,8	2,7	7,0	1,5
Etano (E)	11,2	6,8	20,6	14,8	11,4	9,7	19,2	15,4
Σ C3	3,1	7,8	3,8	3,3	1,3	7,5	2,2	2,5
Σ C4-C5	-	0,2	0,1	0,1	-	0,2	0,1	0,1
Etilbenzene	0,9	2,8	0,2	1,0	0,8	3,5	0,1	0,6
<i>o,m,p</i> -Xilene	15,9	20,2	13,1	16,4	14,5	21,3	10,0	15,5
Indano	-	-	-	-	-	-	-	-
Cumene	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ C9-C9+ Aromatici	5,5	4,2	3,0	3,3	5,0	2,4	1,9	2,4
Benzene (B)	24,0	29,2	27,2	33,8	26,3	26,9	29,6	35,1
Toluene (T)	28,4	26,2	28,8	26,3	26,9	25,8	29,9	26,9
Totale	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
BT	52,4	55,4	56,0	60,1	53,3	52,7	59,5	62,0
Selettività a BT	66,7	72,5	66,3	74,3	65,6	69,3	67,1	75,8
Σ BTE	63,9	62,2	76,6	74,9	64,7	62,4	78,7	77,4
Selettività a BTE	80,9	81,4	90,6	92,6	79,6	82,0	88,7	94,6
R(B/T)	0,76	1,12	0,94	1,29	0,98	1,04	0,99	1,31
R(BE/T)	1,24	1,37	1,66	1,85	1,40	1,42	1,63	1,88

Tabella 3

Esempio	4	8	9
Temperatura di reazione	510 °C	550 °C	585 °C
Catalizzatore	B	B	B
Carica	2	2	2
Conversione Carica (%)	80,9	81,8	86,1
Composizione effluente liquido	% peso	% peso	% peso
Metano	1,0	1,5	1,6
Etano (E)	14,8	15,4	16,1
Σ C3	3,3	2,5	1,8
Σ C4-C5	0,1	0,1	0,1
Etilbenzene	1,0	0,6	0,4
<i>o,m,p</i> -Xilene	16,4	15,5	11,3
Indano	-	-	-
Cumene	-	-	-
Σ C9-C9+ Aromatici	3,3	2,4	1,8
Benzene (B)	33,8	35,1	37,5
Toluene (T)	26,3	26,9	29,0
Totale	100,0	100,0	100,0
Σ BT	60,1	62,0	66,5
Selettività a BT	74,3	75,8	77,2
Σ BTE	74,9	77,4	82,6
Selettività a BTE	92,6	94,6	95,9
R(B/T)	1,29	1,31	1,29
R(BE/T)	1,85	1,88	1,85



A parità di condizioni operative si può notare (vedi Tabella 2, Esempi 1-8) come, sia a 510 che a 550°C la selettività della reazione di idrodealchilazione a Benzene più Toluene (BT, fase liquida) o a Benzene più Toluene più Etano (BTE, fase liquida e fase gas) sia sempre la più elevata quando il sistema catalitico ZSM-5/Mo lavora in presenza di H<sub>2</sub>O (Esempi 4 e 8).

I rapporti B/T e BE/T considerabili come gli "indici principali" della selettività della idrodealchilazione, danno una visione immediata di questo andamento positivo.

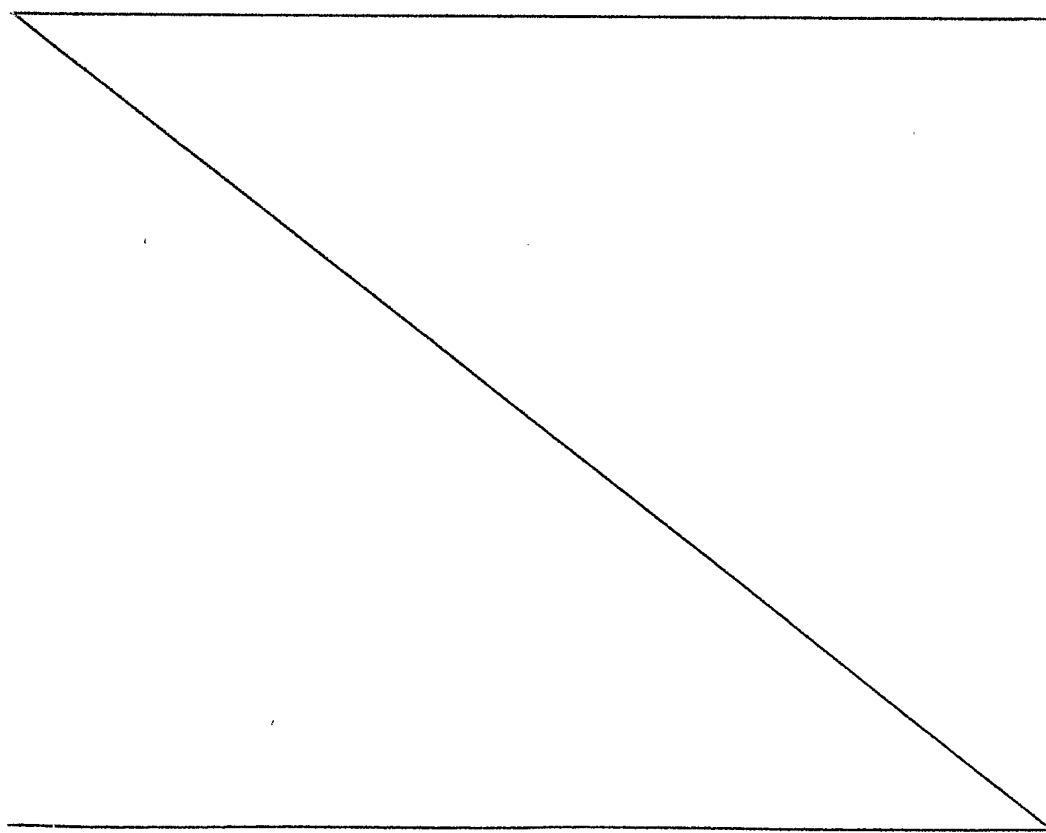
Nella Tabella 3 (Esempi 4, 5 e 9) e in Figura 1 allegata si evidenzia come a parità di tutte le condizioni operative l'innalzamento della temperatura a 585°C (Esempio 9) consenta di elevare la conversione della carica ai valori tipici delle prove con solo molibdeno. Un tale recupero di conversione si ottiene grazie ad una sensibile riduzione della concentrazione residua degli Xileni e degli aromatici più pesanti (C<sub>9</sub>-C<sub>9</sub><sup>+</sup>). La quota di xileni e di aromatici superiori convertiti per singolo passaggio è tale da sostenerne il riciclo all'affluente al reattore.

La concentrazione di metano derivante da idrogenolisi dell'anello aromatico (generalmente favorita alle più alte temperature) non cambia significativamente e nelle prove con H<sub>2</sub>O resta sempre sostanzialmente più bassa di quella ottenuta con solo molibdeno. Inoltre, la contemporanea diminuzione degli aromatici più pesanti (C<sub>9</sub>-C<sub>9</sub><sup>+</sup>) rende minima la possibilità che avvengano

delle reazioni collaterali di condensazione (anch'esse generalmente favorite alle più alte temperature) che portano a policondensati aromatici e coke che disattivano il catalizzatore.

Tutti questi risultati indicano l'esistenza imprevedibile di una sinergia molto forte tra il catalizzatore e l' $H_2O$ , al punto da dover considerare il sistema ZSM-5/Mo/ $H_2O$  nel suo complesso come il vero catalizzatore della reazione. I risultati di conversione e selettività, quindi di attività, indicano una inaspettata stabilità del sistema catalitico rispetto a effetti degradativi dovuti alla presenza dell'acqua anche alle alte temperature, diversamente a quanto riportato nell'arte nota.

431



## RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la sola idrodealchilazione catalitica di composizioni idrocarburiche comprendenti composti alchilaromatici C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>, eventualmente in miscela con prodotti alifatici e cicloalifatici C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>, che comprende il processare in continuo in presenza di acqua dette composizioni idrocarburiche con un catalizzatore costituito da una zeolite ZSM-5, avente rapporto molare Si/Al compreso fra 5 e 35, modificata con almeno un metallo scelto fra quelli appartenenti ai gruppi IIB, VIB e VIII, a temperatura compresa fra 400 e 700°C, pressione compresa fra 2 e 4 MPa e rapporto molare H<sub>2</sub>/carica compreso fra 3 e 6.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la reazione di idrodealchilazione catalitica viene condotta in presenza di acqua, preventivamente vaporizzata e miscelata alla frazione idrocarburica in fase gas prima dell'ingresso al reattore, o aggiunta alla frazione idrocarburica liquida fino a saturazione della stessa a temperatura ambiente, o attraverso un composto miscibile con la carica e capace di liberarla durante la reazione.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui i composti capaci di liberare acqua e generanti specie idrocarburiche alifatiche e/o aromatiche della stessa natura di quelli presenti nella fase liquida e gassosa della reazione, sono alcoli, eteri, esteri, o loro miscele.


4/31



4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui i composti sono l'etanolo o il fenetil alcol.
5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il rapporto molare tra acqua e carica in alimentazione al reattore, è compreso fra 0,0006 e 0,16 (ovvero fra 0,01 e 2,5% peso/peso), preferibilmente fra 0,003 e 0,032 (ovvero fra 0,05 e 0,5% peso/peso).
6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione di idrodealchilazione avviene a temperature comprese fra 450 e 600°C, pressioni comprese fra 2,8 e 3,6 MPa, rapporti molari  $H_2$ /carica compresi fra 3,8 e 5,2, e con portate dei reagenti tali da garantire una LHSV (Liquid Hourly Space velocity), calcolata sulla corrente idrocarburica, compresa fra 3 e 5  $h^{-1}$ , preferibilmente fra 3,5 e 4,5  $h^{-1}$ .
7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la carica idrocarburica sottoposta a idrodealchilazione comprende composti alchil aromatici  $C_8-C_{13}$  scelti fra etilbenzene, xileni, propilbenzeni, etiltolueni, trimetilbenzeni, dietilbenzeni, etilxileni, tetrametilbenzeni, propiltolueni, etiltrimetil-benzeni, trietilbenzeni, dipropiltolueni.
8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui la carica idrocarburica alchilaromatica  $C_8-C_{13}$  proviene da unità di reforming o da unità che realizzano processi pirolitici, ovvero da steam-cracking.



*gph*

9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la carica idrocarburica sottoposta a idrodealchilazione comprende composti alchilaromatici  $C_8-C_{13}$ , eventualmente in miscela con prodotti alifatici e cicloalifatici  $C_4-C_9$ , e composti organici contenenti eteroatomi.
10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il catalizzatore è costituito da una zeolite ZSM-5 in forma legata, con i leganti scelti tra allumine, fra cui pseudo-bohemite e  $\gamma$ -allumina; argille, fra cui caolinite, smectiti, montmorilloniti; silice; alluminosilicati; ossidi di titanio e di zirconio; loro miscele, con rapporti in peso zeolite/legante compresi tra 100/1 e 1/10.
11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il catalizzatore ZSM-5/legante è modificato con almeno un metallo scelto fra quelli appartenenti ai gruppi IIB, VIB e VIII.
12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui il metallo è molibdeno.
13. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la zeolite ZSM-5 è caratterizzata da un rapporto molare Si/Al compreso fra 15 e 30.
14. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la dispersione dei metalli sul catalizzatore è condotta secondo tecniche scelte fra impregnazione, scambio ionico, "vapor deposition" o adsorbimento superficiale.
- 

15. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la zeolite ZSM-5 tal quale o in forma legata viene impregnata con metalli dei gruppi IIB, VIB e VIII secondo metodi che comprendono:

- preparare una o più soluzioni dei composti dei metalli da supportare;
- impregnare con le suddette soluzioni la zeolite;
- essiccare la zeolite così impregnata;
- calcinare la zeolite, impregnata ed essiccata, a temperature comprese fra 400 e 650°C;
- eventualmente ripetere gli stadi precedenti una o più volte.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15, in cui la dispersione dei metalli sul catalizzatore avviene per impregnazione con una soluzione acquosa o acquoso-organica, con il solvente organico scelto tra alcoli, chetoni e nitrili o loro miscele, contenente almeno un composto idro- o organo-solubile del metallo in concentrazioni tali che il contenuto totale finale del metallo nel catalizzatore sia compreso fra 0,1 e 10% in peso.

17. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il contenuto totale del metallo nel catalizzatore è compreso fra 0,5 e 8% in peso.

Milano 23 MAR. 2004

GBC

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

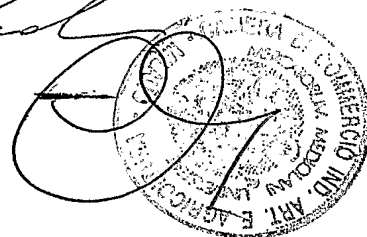
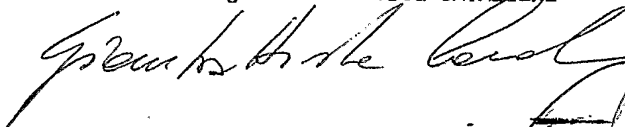
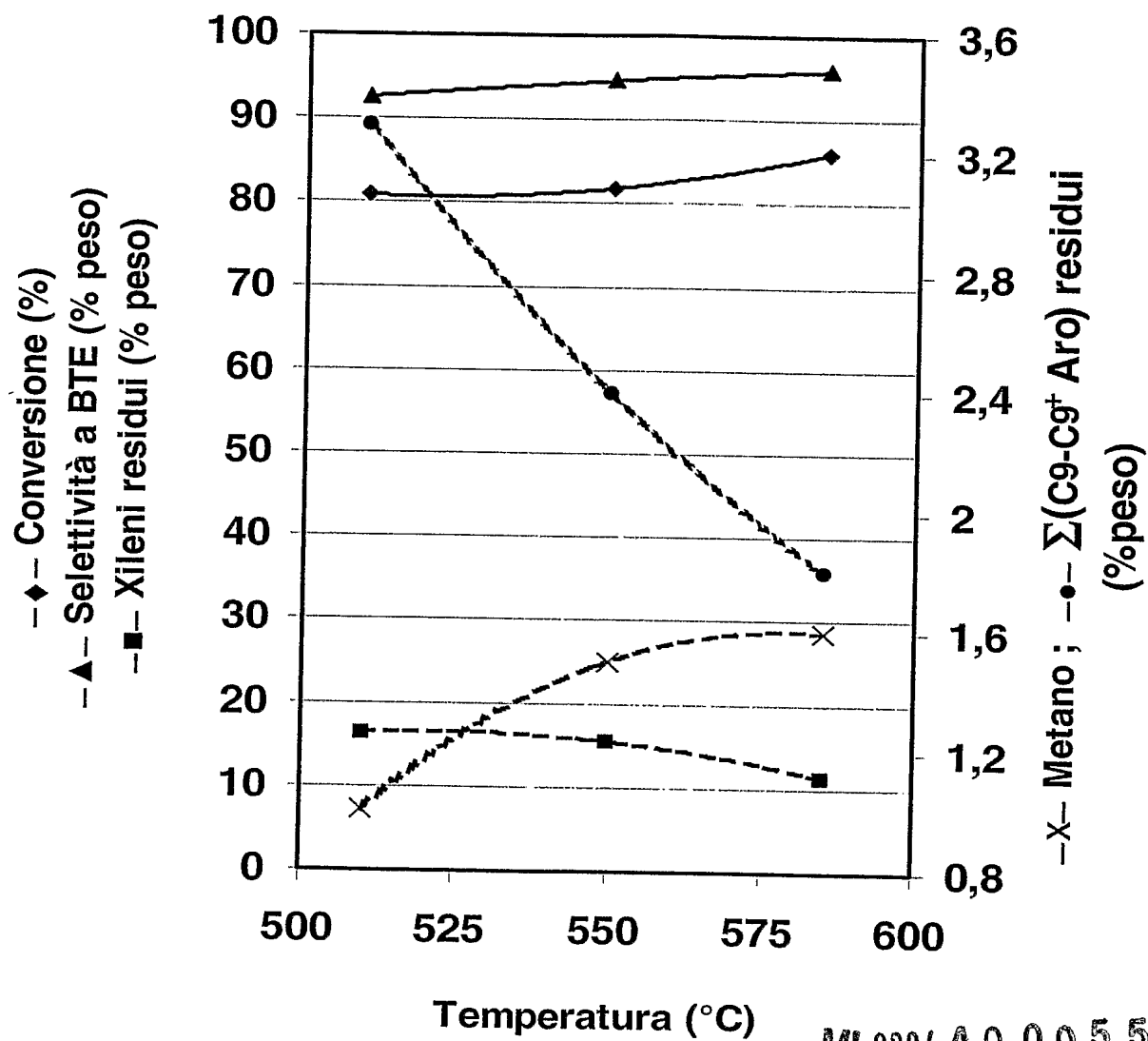


Figura 1



MI 2004 A 0 0 0 5 5 4

*Giampaolo Corbelli*

